

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-222971

(P2002-222971A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 31/04  
H 01 M 14/00

識別記号

F I

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

P 5 F 0 5 1  
E 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願2001-19585(P2001-19585)

(22)出願日 平成13年1月29日(2001.1.29)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 千葉 恭男

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(72)発明者 清水 正文

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(74)代理人 100102277

弁理士 佐々木 晴康 (外2名)

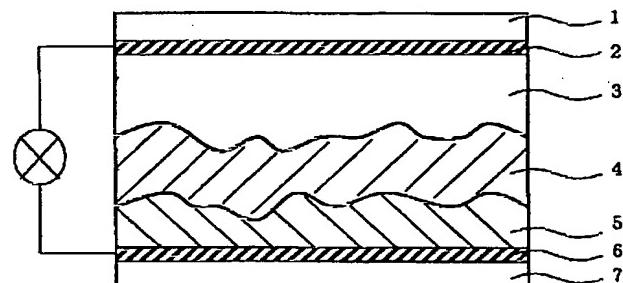
最終頁に統く

(54)【発明の名称】光電変換素子

(57)【要約】

【課題】色素増感太陽電池において、分光増感に用いられる色素の光吸収範囲は限定され、可視から近赤外領域の太陽光を有効に吸収ができないため、シリコン系太陽電池のように高変換効率が得られにくかった。

【解決手段】導電性支持体、多層多孔質光電変換層、導電層、対極で構成されている光電変換素子において、光電変換層の各層中に異なる色素の光吸収波長を適用し、かつ最大吸収波長の短いものから順に受光面側から適用することにより、幅広い領域の太陽光を利用し、優れた光電変換効率を有する光電変換素子を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体と、色素を吸着させた多孔質光電変換層と、導電層と、対極とを順次積層してなる色素増感型光電変換素子において、上記多孔質光電変換層は多層構造を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 上記多層構造の多孔質光電変換層の各層が異なる吸収スペクトルを有することを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 上記多孔質光電変換層を構成する半導体材料は、n型金属酸化物半導体を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 上記多孔質光電変換層の各層を異なる半導体材料から構成することを特徴とする請求項1乃至3の何れか一つに記載の光電変換素子。

【請求項5】 上記多層構造の多孔質光電変換層の各層は、吸収スペクトルにおける最大感度波長領域を短波長側に有する層から吸収スペクトルにおける最大感度波長領域を長波長側に有する層の順で受光面から配置されていることを特徴とする請求項1乃至4の何れか一つに記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1乃至4の少なくとも何れか一つに記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光電変換素子及びこれを用いた太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】化石燃料に代るエネルギー源として太陽光を利用する太陽電池が注目され、種々の研究が行われてきた。現在、実用化されている太陽電池の主流は多結晶シリコン基板又はアモルファスシリコンをセル化したものである。しかしながら、シリコン系太陽電池では、コストがまだ高く、その製造プロセスにおける使用エネルギーも多く、さらには、製造には取り扱いがやっかいな各種の半導体ガス材料を使う必要がある。

【0003】また、前記のシリコン系の太陽電池において、吸収スペクトルの異なる太陽電池を同一基板上に積層したものが、特開昭58-188169号公報、特開昭59-124772号公報、特開平1-289173号公報に開示されている。しかし、前記公報に開示されている太陽電池は、何れも前記問題を解決するものではなかった。

【0004】一方、新しいタイプの太陽電池として特許第2664194号公報、国際公開公報No. WO 94 05025号公報、特開2000-90989号公報に金属錯体の光誘起電子移動を応用した色素増感太陽電池が開示されている。これらの基本構造としては、透明電極、光電変換層、電解質層、対電極から構成される。単層である光電変換層の半導体表面には、可視光領域に吸

收スペクトルを有する1~2種類の光増感色素が吸着されている。色素増感太陽電池の動作としては、光電変換層に光を照射すると、光電変換層側で電子が発生し、該電子は電気回路を通って対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質層中のイオンによって運ばれ、光電変換層にもどる。このような過程が繰り返されて電気エネルギーが取り出される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特許第2664194号公報、国際公開公報No. WO 94 05025号公報に記載されているような、一般的に分光増感作用を付与するための色素の吸収の波長領域は限定され、可視から近赤外領域の太陽光を効率的に利用することができないため、シリコン系太陽電池のように高変換効率が得られにくい状況にあった。

【0006】国際公開公報No. WO 94 05025号公報には、2種類の色素と蛍光増白剤を金属酸化物半導体の表面に分光増感色素として用いることを記載している。これは、2種類の色素を用いると、より幅広い太陽光スペクトルの利用ができる長所がある。しかし、製造過程での色素吸着の際に、2種類の色素を同時吸着を行うと、色素毎に、金属酸化物半導体に対する吸着速度が異なることから、吸着量を定量的に制御することが困難である。従って、十分に可視から近赤外領域の光を吸収できるような太陽電池とすることはできなかつた。

【0007】さらに、特開2000-90989号公報には、第1の色素増感透明半導体電極及び第2の色素増感透明半導体層を用い、セパレータを挟むように形成し、吸収スペクトルの異なる色素を吸着させた光電変換層を用いることを記載している。しかし、この構造では色素増感透明半導体電極のそれぞれの電極に、導電層（特開2000-90989号公報ではキャリア移動層と記載）、色素層、透明電極というタンデム型構造となっているために、原材料費が高価になり、作製工程が複雑になることにより、製造コストが増加する欠点がある。

【0008】つまり、本発明で解決しようとする課題は、太陽光スペクトルの中で可視から近赤外までの幅広いスペクトルを光電変換できる色素増感型の光電変換素子を提供することである。この光電変換素子は、低コストな太陽電池として用いることができる。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、導電性支持体と、色素を吸着させた多孔質光電変換層と、導電層と、対極とを順次積層してなる色素増感型光電変換素子において、上記多孔質光電変換層は多層構造を有することを特徴とする光電変換素子及びこれを用いた太陽電池を提供するものである。

## 【0010】また、この発明によれば、上記多層構造の

多孔質光電変換層の各層は、吸収スペクトルにおいて、最大感度波長領域を短波長側に有する層から最大感度波長領域を長波長側に有する層の順で受光面から配置されている光電変換素子およびこれを用いた太陽電池を提供するものである。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては光電変換素子は導電性支持体、多孔質光電変換層、導電層、対極を順次に積層してなるものである。

【0012】本発明において、導電性支持体と対極は、金属板基板、またはガラス板および透明プラスチックシートなどの基板上に、金、銀、アルミニウム、インジウム、酸化インジウムスズ(ITO膜)、酸化スズの何れかを蒸着することによって形成される。この場合、導電性支持体或いは対極のどちらか一方は透明であることが好ましい。

【0013】多孔質光電変換層は、より広範な領域の光を利用するため、吸収スペクトルが異なる層を多層構造とすることが好ましい。これらの多孔質光電変換層に用いられる半導体材料はn型半導体により構成させることができ、具体的には、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、などの公知の半導体の1種または2種以上を用いることができ、なかでも酸化チタン、酸化亜鉛が好ましい。

【0014】これらの半導体を用いた多孔質光電変換層に、光増感剤として機能する色素(以下、単に「色素」と記す)を吸着させることができる。これは、多孔質半導体形成後に吸着させても、多孔質半導体形成時に吸着させてもよい。色素については、種々の可視光領域および赤外領域に吸収を持つものであって、多孔質光電変換層に強固に吸着させるため、色素分子中に、カルボキシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基等のインターロック基を含有する色素として、例えば、ルテニウムビピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素等が挙げられる。

【0015】また、これらの色素のうち、光入射側から順に最大感度波長領域が短波長側に有するものから長波長の側に有するものを使用することが好ましい。ここでいう最大感度波長領域とは、色素の吸収スペクトルのうち最大の吸収感度を示すピーク波長において、吸収感度がピーク波長の吸収感度に対して20%減少した時の短波長側の波長と長波長側の波長との間の波長領域、もしくはピーク波長に対して±50nmの間の波長領域とのどちらか広い方と定義する。色素増感太陽電池が効率よ

く光を吸収し光電変換するため、最大感度波長領域が短波長側に領域を持つものから長波長側に領域を持つものを受光面側から順に配置することで、この最大感度波長領域が短波長側にある色素で吸収できなかった光を、長波長側に最大感度波長領域を持つ色素で吸収させることができる。異なる最大感度波長領域を有する層を積層させたのであれば、その領域が重なっていても本発明の効果を奏することは言うまでもない。

【0016】多孔質光電変換層の作製は後述するが、各多孔質光電変換層に吸着される色素において、光電変換に寄与しない吸着(例えば物理的吸着)をしているものもある。このような吸着をしている色素は、光電変換させる際に大きな抵抗となる可能性がある。従って、多孔質光電変換層を作製した後に、エタノール等のアルコール類やアセトン等のケトン類の有機溶剤で各多孔質光電変換層を洗浄することが好ましい。

【0017】洗浄工程としては、各々の多孔質光電変換層を形成した後、洗浄を行うことが望ましいが、すべての多孔質光電変換層を形成した後に洗浄を行っても問題はない。また、洗浄後に、乾燥を行うことがさらに望ましい。例えば、エタノールで数回洗浄した後、約60°Cで約15分間乾燥を行い、洗浄溶剤を完全に除去する。

【0018】色素を溶解させる溶媒としては、色素を溶解するものであればよく、具体的には、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランのエーテル類、アセトニトリル等の脂肪族炭化水素、ベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル等のエステル類、水等が挙げられる。また、それぞれの混合溶剤を用いても問題はない。

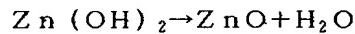
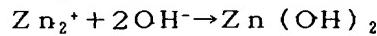
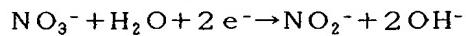
【0019】本発明において、多孔質光電変換層は、光入射側(受光面側)である透明な導電性支持体上にn型半導体を形成し(第1層)、さらにその上に同種または異種のn型半導体を用いて形成する(第2層)。これらを繰り返すことにより多層構造を作製することができる。

【0020】これらの多孔質光電変換層に使用される色素において、効率よく光を受光しなおかつ損失することなく電流を取り出すためには、最大感度波長領域の短波長側のものから最大感度波長領域の長波長側のものの順で受光面から配置されていることが好ましい。すなわち、第1層から順に最大感度波長領域が長波長側にシフトする。

【0021】第2層の多孔質光電変換層を形成する際、第1層に吸着されている色素の分解を防ぐために低温形成を行う必要がある。低温形成法については、水熱法および電気化学法等がある。水熱法とは、金属アルコキシドを用いて膜を導電性支持体に塗布し、低温で乾燥させた後、沸騰水にガラス基板ごと浸すことによる形成法である。電気化学法とは、金属硝酸塩溶液を電気化学的に還元することによる形成法である。

【0022】電気化学法を用いて第1層も作製することができ、この場合、金属硝酸塩溶液を電気化学的に還元することにより、色素を担持した金属酸化物の多孔質光電変換層を形成することができる。金属酸化物としては酸化亜鉛が挙げられる。電気化学的な還元反応に用いる溶液には、硝酸亜鉛水溶液に色素を混合したものを使用する。第2層の多孔質光電変換層を作製する場合、第1層の色素とは異なるものを使用し、上記の工程を繰り返すことにより、色素を担持した金属酸化物の多孔質光電変換層を形成することができる。

【0023】電気化学法および水熱法で第2層の多孔質光電変換層を作製する場合、第2層の色素が第1層の多孔質光電変換層に浸透する可能性がある。この場合、前述の洗浄工程を行うことにより除去は可能であるが、残



上記の反応式で示すとおり、酸化亜鉛の形成は硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元を伴う塩基生成によるものである。この生成過程において、溶液中に色素が混在する場合、酸化亜鉛表面の-OH基と色素の官能基（フタロシアニン系色素であるとスルホン酸基）の化学結合により酸化亜鉛は成長するとともに色素分子の修飾を受ける。ここで、色素の吸着は(002)面に対して優先的に起こり、この結果、(002)面の酸化亜鉛の成長は抑制され、(100)方向に成長する。この結果、色素を担持した酸化亜鉛の多孔質光電変換層作製が可能となる。

【0026】硝酸亜鉛水溶液濃度としては、 $1 \times 10^{-2}$ モル/リットル～1モル/リットル程度の範囲が挙げられるが、なかでも、0.1モル/リットル～0.5モル/リットルが好ましい。また、色素水溶液濃度としては、 $1 \times 10^{-6}$ モル/リットル～ $1 \times 10^{-4}$ モル/リットル程度の範囲が挙げられ、なかでも $3 \times 10^{-5}$ モル/リットルが好ましい。

【0027】色素を担持した酸化亜鉛の多孔質光電変換層を作製する場合、0.1モル/リットルの硝酸亜鉛溶液に0.5マイクロモル/リットルの亜鉛フタロシアニン色素を溶解させ、溶液を70℃に加熱し、還元電解電位を-0.7V (v s. SCE) にて60分間反応させることにより、作製することができる。

【0028】ここで、反応温度としては、0～100℃の温度範囲で行うことができる。これ以外の温度域では、酸化亜鉛の成長速度が高温では速くなり、また、低温では低くなる傾向がある。このため、酸化亜鉛の基板への付着性や光透過性が悪くなるため、上記の温度範囲で行うことが好ましい。また、還元電解電位は-0.7～-1.3V (v s. SCE) の範囲で反応させることにより、色素担持された多孔性光半導体電極の作製が可能である。上記の電位範囲より低い場合、亜鉛メッキが

存していても影響はない。第2層の色素が残存する場合、第1層の多孔質光電変換層を形成した後、第2層の多孔質光電変換層を形成する結果として、第1層と第2層の多孔質光電変換層の界面で、各多孔質光電変換層の色素が互いに浸透しあっている状態となるが、互いの色素吸着量の約1割程度が混在していても問題はない。また、第1層と第2層の多孔質光電変換層の界面は、急峻に形成されていてもよい。

【0024】上記の硝酸亜鉛と色素の混合溶液に透明導電膜と対極及び参照電極を入れ、電解反応させることにより、下記の反応式のように酸化亜鉛が透明導電膜上に形成される。

### 【0025】

(1式)

(2式)

(3式)

起こり、また、高い場合は、反応が生じないため、上記の電位範囲で反応させることが好ましい。

【0029】また、電気化学法に用いる対極としては、白金、金、銀、グラファイト、亜鉛等が挙げられる。なかでも、酸化亜鉛の多孔質光電変換層を作製する場合、対極に亜鉛金属を用いることにより硝酸亜鉛水溶液中の亜鉛濃度変化が少なくなり、また、酸化亜鉛形成に伴う溶液のpH低下を抑制できるため、安定的に作製できる。

【0030】電気化学法は、2極式および3極式でも作製は可能である。3極式の場合の参照電極としては、SCE (飽和甘コウ電極)、NHE (標準水素電極)、RHE (水素圧における可逆水素電極)、NCE (標準甘コウ電極) などが使用できる。

【0031】多孔質光電変換層と対極に狭持される導電層としては、導電性材料から構成される。電子、ホール、イオンを輸送できるものが用いることができる。例えば、ポリビニルカルバゾール等のホール輸送材料、テトラニトロフロオルレノン等の電子輸送材料、ポリピロール等の導電性ポリマー、液体電解質、高分子固体電解質等のイオン導電体を用いることができる。

【0032】イオン導電体に関しては、酸化還元性のものがよく、一般に電池や太陽電池等において使用することができる電解質であれば特に限定されないが、LiI、NaI、K I、CaI<sub>2</sub>等の金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ及びLiBr、NaBr、KBr、CaBr<sub>2</sub>等の金属臭素化物と臭素の組み合わせが好ましく、この中でも、LiIとヨウ素の組み合わせが最も好ましい。

【0033】また、電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、アセトニトリル等のニトリル化合物、エタノール等のアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質等が挙げられるが、その

中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

【0034】次に、固体電解質としては、酸化還元種を溶解あるいは酸化還元種を構成する少なくとも一つの物質と結合することができる固体状の物質であり、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンサクシネット、ポリ- $\beta$ -プロピオラクトン、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンスルフィドなどの高分子化合物またはそれらの架橋体、ポリフオスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアルキレンオキサイドなどの高分子官能基に、ポリエーテルセグメントまたはオリゴアルキレンオキサイド構造を側鎖として有するものやポリエーテルセグメントを側鎖として有するものが好ましい。

【0035】前記の固体中に酸化還元種を含有させるには、たとえば、高分子化合物となるモノマーと酸化還元種との共存下で重合する方法、高分子化合物などの固体を必要に応じて溶媒に溶解した後、酸化還元種を加えてよい。酸化還元種の含有量は、必要とするイオン伝導性能に応じて、適宜選定することができる。

【0036】本発明による光電変換素子は、太陽電池、光スイッチング装置、センサー等のデバイスに適用される。本発明によれば、例えば図1に示すような太陽電池が提供される。図1において、1は支持体、2は透明性導電膜、3は導電層、4は第2層多孔質光電変換層、5は第1層多孔質光電変換層、6は透明性導電膜、7は支持体を示している。本構造では、対極は支持体1と透明性導電膜2とを合わせたものを意味し、導電性支持体は透明性導電膜6と支持体7を意味する。この場合であれば、対極は透明でなくても構わない。また、第1層多孔質光電変換層は、第2層多孔質光電変換層よりも最大感度波長領域（吸収スペクトル）が短波長側に有するもの用いている。図1に示す太陽電池では透明性導電膜6、支持体7の側を受光面としている。

【0037】支持体1を透明な材料を用い、更に、第2層多孔質光電変換層は、第1層多孔質光電変換層よりも最大感度波長領域が短波長側に有するものを用いることによって、対極側を受光面としても本発明の効果を奏するものであるが、図1に示すような導電性支持体側を受光面とした方が光電変換層の間に導電層を介さないので光電変換率が高くなる。

【0038】図1に示すような光電変換素子に太陽光を照射すると、多孔質光電変換層中の色素は光を吸収して励起する。ここで、多孔質光電変換層は第1層多孔質光電変換層と第2層多孔質光電変換層を有しているので、太陽光スペクトルの中で幅広いスペクトルを光電変換できる。この励起によって発生する電子は多孔質光電変換層を形成している半導体層に移動し、次いで、透明導電性電極6を通って対極に移動する。一方、太陽電池内部において、色素に残るホールは導電層3中の酸化還元種

を通して、対極から電子を受けとめて色素に戻る。このようなプロセスによって電流が流れ、光エネルギーは連続的に電気エネルギーに変換される。

【0039】（実施例）以下に本発明の具体的な実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

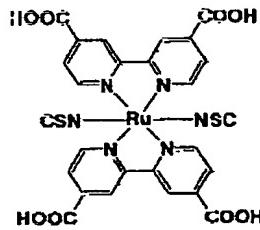
【0040】（実施例1）以下、実施例1から実施例4では、多孔質光電変換層の作製について説明する。

#### （1）多孔質光電変換層（第1層）の形成

10mm×10mmの面積のガラス基板（支持体7）上に作製されたSnO<sub>2</sub>透明導電膜6にリード線を取り付けボテンシオスタットの作用極側に接続し、対極側には白金板対極からのリード線を接続し、また、参照電極として飽和甘コウ電極をリファレンスに接続した後、ガラス等の非導電性である容器に設置する。その中に、硝酸亜鉛5×10<sup>-4</sup>モル／リットルの下記式（I）で表される色素を溶解させた水溶液を入れる。

#### 【0041】

##### 【化1】



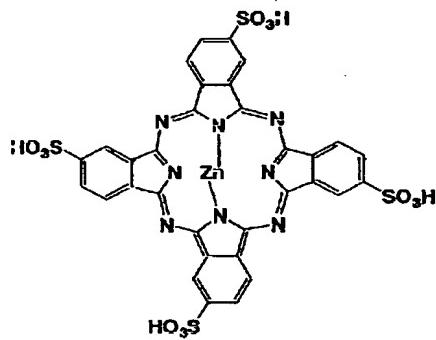
【0042】容器内を70°Cに設定し、安定化電源により電解電位-0.7V (v.s. SCE) をかけ、60分間の電解反応により、SnO<sub>2</sub>透明導電膜上に、ルテニウム色素を担持した多孔質酸化亜鉛を作製した。多孔質酸化亜鉛の膜厚は、8μmであった。そしてエタノールで洗浄し、その後60°Cで設定した乾燥機に15分間放置することにより多孔質酸化亜鉛を乾燥させ、本発明の第1層多孔質光電変換層5を得た。

#### （2）多孔質光電変換層（第2層）の形成

上記第1層多孔質光電変換層5の上に、上記第1層多孔質光電変換層作製時と同様にして、第2層多孔質光電変換層4を作製する。ただし、色素は下記式（II）で表される色素を用いた。その他の工程及び構成材料については、上記第1層多孔質光電変換層の形成に準じて作製し、本発明の第2層多孔質光電変換層を得た。第1層および第2層多孔質光電変換層の総膜厚は16μmであった。

#### 【0043】

##### 【化2】



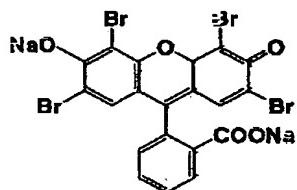
【0044】図2に、第1層多孔質光電変換層及び第2層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルを示す。aは式(I)で表される色素、bは式(II)で表される色素の吸収スペクトルである。この図より、色素bを用いると、色素aだけのときよりも、より長波長側に吸収スペクトルを持つようになり、吸収できる波長域が広がることにより、太陽光を有効的に吸収させることができた。

【0045】また、上述したように光電変換層を電気化學法を用いて作製できるため、容易かつ安価に優れた光電変換効率を有する光電変換素子を得ることができる。

【0046】(実施例2) 上記実施例1の多孔質光電変換層の形成に準じて、第1層多孔質光電変換層及び第2層多孔質光電変換層にそれぞれ、下記式(III)で表される色素と式(II)で表される色素を用いて多孔質光電変換層を作製した。

【0047】

【化3】

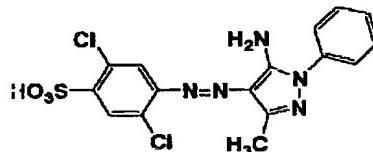


【0048】図3に、第1層多孔質光電変換層及び第2層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルを示す。cは式(III)で表される色素、dは式(II)で表される色素の吸収スペクトルである。この図より、色素dを用いると、色素cだけのときよりも、より長波長側に吸収スペクトルを持つようになり、吸収できる波長域が広がることにより、太陽光を有効的に吸収させることができた。

【0049】(実施例3) 実施例1で作製した第1層、第2層多孔質光電変換層の上に、上記第3層の多孔質光電変換層を作製した。ただし、色素は、第1層、第2層および第3層で使用した色素は、それぞれ下記式(IV)で表される色素、式(III)で表される色素および式(I)で表される色素である。

【0050】

【化4】



【0051】図4に、第1層多孔質光電変換層、第2層多孔質光電変換層及び第3層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルを示す。eは式(IV)で表される色素、fは式(III)で表される色素、gは式(II)で表される色素の吸収スペクトルである。この図より、多孔質光電変換層を3層にすることで、吸収させることのできる波長域が広がり、太陽光を有効的に吸収させることができた。

【0052】(実施例4)

(1) 多孔質光電変換層(第1層)の形成

上記実施例1の多孔質光電変換層(第1層)の形成に準じて作製した。

(2) 多孔質光電変換層(第2層)の形成

上記第1層多孔質光電変換層の上に、水熱法を用いて第2層多孔質光電変換層を作製した。テトラブロキシチタン0.1molをエタノール溶液50mlに溶かし混合溶液を作製する。これに水20mlと触媒としての塩酸0.3gを加え、室温で30分間搅拌させる。

【0053】その後、混合溶液の一部を取り出し、これに分子量20000のポリエチレングリコール2.5gを加え室温で30分間搅拌させる。ポリエチレングリコールを加えた溶液と、残った溶液を合わせ、ゾルを得る。このゾルをディップコートしたのち、90°Cで1時間乾燥させる。そして、97°Cの温水に1時間浸したのち、80°Cで30分間乾燥させて、酸化チタン膜を得た。

【0054】これとは別に、式(II)で表される色素をエタノールに溶解し、 $5 \times 10^{-4}$ モル/リットルの色素溶液を作製した。次に、この溶液中に前記の第2層多孔質光電変換層を入れ、60°Cで60分間色素吸着を行ってからエタノールで数回洗浄し、60°Cで15分間乾燥した。

【0055】(実施例5) 実施例1で得られた2層の多孔質光電変換層を用いて、太陽電池の作製を行った。構造は、図1に示す通りである。実施例1で得られた2層の多孔質光電変換層と、白金を蒸着した透明性導電膜2が対向するように支持体1を設置し、その間の導電層3として電解液を注入した。そして、周囲をエポキシ系樹脂で封止することにより、色素増感太陽電池の作製を行った。なお、使用した電解液は、アセトニトリルとエチレンカーボネートの混合溶媒(体積比が1:4)に濃度0.5モル/リットルのヨウ化カリウムと濃度0.03モル/リットルのヨウ素を溶解させている。その変換効率を測定した結果、11.2% (測定条件: AM-1.

5) であった。

【0056】(比較例1) 比較のため、実施例1で示した第1層の多孔質光電変換層のみを用いて、太陽電池の作製を行った。その他の作製方法は実施例5と同様である。この場合の変換効率を測定した結果、8.1% (測定条件: AM-1.5) であった。

【0057】(実施例6) 実施例4で得られた2層の多孔質光電変換層を用いて、太陽電池の作製を行った。その他の作製方法は実施例5と同様である。その変換効率を測定した結果、9.8% (測定条件: AM-1.5) であった。

【0058】(実施例7) アセトニトリルとエチレンカーボネートの混合溶媒の電解液の代わりに、高分子固体電解質として、ポリメタクリル酸ヘキサエチレングリコールエーテルを用いる以外は実施例5と同様にして光電変換素子を得た。その結果、変換効率は6.8% (測定条件: AM-1.5) であった。

【0059】以上の実施例をまとめると、実施例1および実施例2では、2層の光電変換層の2通りの構成方法を示した。実施例3および実施例4では、電気化学法および水熱法により多層の多孔質光電変換層を作製することができた。

【0060】実施例5と比較例1から多孔質光電変換層を1層から2層にすることで、光電変換率の絶対値で3.1%の増加が得られた。また実施例6と比較例1から多孔質光電変換層を多層にすることで、光電変換率の絶対値で1.7%の増加が得られ、多層にすることによる光電変換率の改善が見られた。また、実施例7から導電層として高分子固体電解質を用いても6.8%の光電変換率が得られ、これらより本発明の多層多孔質光電変

換層の有効性が示された。

#### 【0061】

【発明の効果】本発明の光電変換素子は、2層以上の多孔質光電変換層を透明電極上に積層させ、この光電変換層と対極との間に導電層が挿入されることにより構成される。さらに各層に異なる光吸収波長を有する色素を用いることにより、光電変換素子は広範囲の太陽光を利用できる。従って、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池は高効率の光電変換効率を有するものが作製できた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により形成された光電変換素子を模式的に示す図である。

【図2】本発明における実施例1に示す第1層多孔質光電変換層及び第2層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルである。

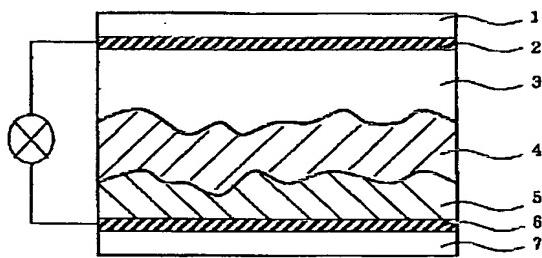
【図3】本発明における実施例2に示す第1層多孔質光電変換層及び第2層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルである。

【図4】本発明における実施例3に示す第1層多孔質光電変換層、第2層多孔質光電変換層及び第3層多孔質光電変換層に吸着した色素の吸収スペクトルである。

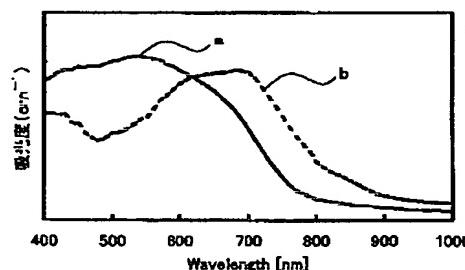
#### 【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 透明性導電膜
- 3 導電層
- 4 第2層多孔質光電変換層
- 5 第1層多孔質光電変換層
- 6 透明性導電膜
- 7 支持体

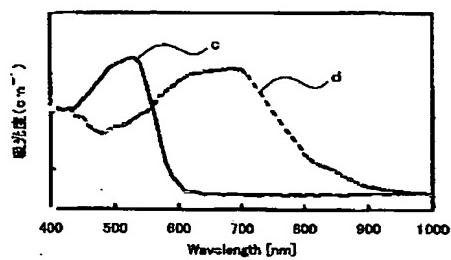
【図1】



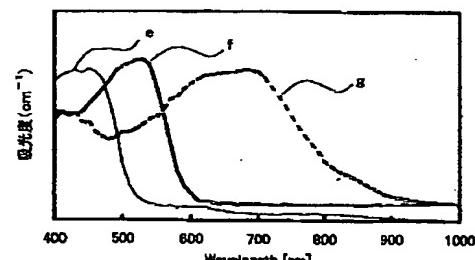
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 韓 礼元  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(72)発明者 山中 良亮  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内  
F ターム(参考) 5F051 AA12 AA14 FA03 GA03  
5H032 AA06 AS16 AS19 EE16 EE17